



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. _____



*Si dichiara che l'intera copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li _____

BEST AVAILABLE COPY

IL DIRIGENTE

_____ *Carlo Pisan*

AF 2694/031/IT

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione SOLVAY SOLEXIS S.p.A. codice 000000352192096
 Residenza MILANO
 2) Denominazione _____ codice _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 000001044137015
 denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS
 via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____ gruppo/sottogruppo _____/_____

"PROCESSO PER PREPARARE FLUOROALOGENOETERI"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____/_____/_____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) TORTELLI VITO 3) _____
 2) CALINI PIERANGELO 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) _____/_____/_____
 2) _____/_____/_____

SCIoglimento RISERVE

Data N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI. denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 26 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
 Doc. 2) PROV n. tav. _____ disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
 Doc. 3) XXX lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
 Doc. 4) 1 RIS designazione inventore
 Doc. 5) RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
 Doc. 6) RIS autorizzazione o atto di cessione
 Doc. 7) _____ nominativo completo del richiedente

SCIoglimento RISERVE

Data N° Protocollo

8) attestati di versamento, totale 26 DUCECENTO VANTUNO/80= obbligatorio

COMPILATO IL 30/01/2003 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

CONTINUA SI/NO NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

C.C.I.A.A.
 UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 000150

Reg. A.

L'anno millenovecento DUEMILATRE, il giorno TRENTA, del mese di GENNAIO

il(i) richiedente(i) sopradenotato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE IL RAPPRESENTANTE INFORMATO DEL CONTENUTO DELLA

CIRCOLARE N. 423 DEL 01.03.2001 DEPOSITO CON RISERVA DI

LETTERA DI INCARICO:

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2003A 000150 REG. A

DATA DI DEPOSITO

30/01/2003 AF 2694/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

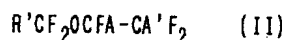
1/1/1111

D. TITOLO

"PROCESSO PER PREPARARE FLUOROALOGENOETERI"

L. RIASSUNTO

Processo per preparare (per)fluoroalogenoeteri aventi formula generale (II):



in cui:

A e A', uguali o diversi l'uno dall'altro, sono H, Cl o Br ma non possono essere entrambi H; R' ha i seguenti significati:

RO-, in cui R è un sostituyente (per)fluorurato scelto tra i seguenti gruppi: alchilico lineare o ramificato C₁-C₂₀; cicloalchilico C₃-C₇; aromatico, arilalchile o alchilarile C₆-C₁₀; eterociclico oppure alchileterociclico C₅-C₁₀; o un sostituyente perfluoropolietereo T-R_f- in cui T = -OCF₂OCFA-CA'F₂, -OCF₂X₁, in cui X₁ = F, CF₃, Cl; R_f è una catena perfluoroossi alchilenica;

per reazione di composti carbonilici aventi formula R"COF (III) in cui R" = RO-, oppure R" = Q-R_f- in cui Q = -OCOF, -OCF₂X₁;

in fase liquida con fluoro elementare e con composti olefinici aventi formula CAF=CA'F (IV), a temperature da -120°C a -20°C.

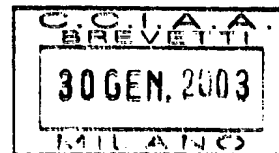
M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in
Milano, Via Turati, 12.

* * * * *



La presente invenzione riguarda un procedimento per la
preparazione di vinileteri fluorurati.

Più in particolare la presente invenzione riguarda la
preparazione di fluoroalogenoeteri che per dealogenazione
danno vinileteri fluorurati aventi un gruppo terminale
 $-OCF_2OCF=CF_2$. Il processo dell'invenzione porta all'ottenimen-
to dei fluoroalogenoeteri con migliorate rese e selettività.

Come noto, i vinileteri fluorurati costituiscono una
classe di monomeri speciali per l'ottenimento di diversi poli-
meri, dagli elastomeri fluorurati ai polimeri fluorurati semi-
cristallini termoprocessabili. I vinileteri aventi il termina-
le sopra indicato costituiscono una classe particolare di vi-
nileteri, in quanto permettono di ottenere polimeri fluorurati
con proprietà migliorate. Si vedano EP 1.148.041 ed EP
1.148.072.

Nell'arte sono noti processi per l'ottenimento di fluoro-
alogenoeteri che utilizzano la reazione di ipofluoriti con
olefine. Per la preparazione di ipofluoriti i processi più
noti utilizzano catalizzatori a base di metallo fluoruri.

Nel brevetto US 4.827.024 si descrive la preparazione in
continuo di ipofluoriti, attraverso la reazione di fluorura-

zione in quantità equimolecolari con fluoro e composti carbonilici alogenati aventi almeno due atomi di carbonio, in presenza di catalizzatori costituiti da CsF tale e quale o miscelato con metalli, come ad esempio rame. In genere questi metalli sono utilizzati, oltre che come supporti del catalizzatore (CsF), anche per facilitare lo scambio termico, e dissipare il calore generato nella reazione di sintesi.

Il supporto metallico secondo l'arte nota sopra descritta deve assolvere a due compiti fondamentali: 1) mantenere il catalizzatore in una forma accessibile ai reagenti; 2) facilitare lo scambio termico mantenendo controllabile nell'intervallo richiesto la temperatura del letto catalitico. Ulteriore ed essenziale caratteristica del supporto è la completa inerzia nei confronti dei reagenti e prodotti di reazione.

Nei processi di sintesi di ipofluoriti in discontinuo, quando il letto catalitico viene utilizzato in assenza di supporto, il suo successivo riutilizzo nella reazione di ottenimento degli ipofluoriti porta a rese molto basse e si osserva che la disattivazione è molto veloce.

Nei brevetti US 4.816.599, US 4.801.409 e US 4.962.282 gli ipofluoriti sono preferibilmente preparati in eccesso di fluoro per convertire completamente l'acilfluoruro in ipofluorito, in modo che la concentrazione dell'acilfluoruro sul letto catalitico sia bassissima, in quanto è noto che alcuni acilfluoruri danno luogo a reazioni di decomposizione in pre-

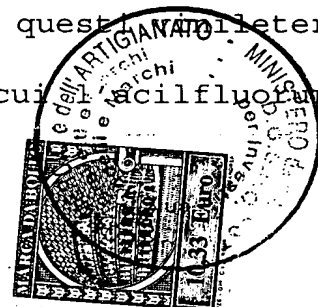
senza di catalizzatore, ad esempio CsF. Si veda ad esempio Carl G. Krespan in Journal of Fluorine Chemistry, 16 (1980) 385-390. Prove effettuate dalla Richiedente sui processi dell'arte nota per la preparazione di ipofluoriti a partire da acilfluoruri utilizzando i catalizzatori sopra descritti, hanno mostrato che l'uso di questi sistemi catalitici, sia in discontinuo che in continuo, porta alla rapida riduzione dell'attività catalitica. La Richiedente ha trovato in particolare che la riduzione dell'attività è molto marcata, fino alla completa disattivazione del catalizzatore, quando nella reazione di formazione degli ipofluoriti si utilizza il catalizzatore con un eccesso di fluoro sullo stechiometrico, condizioni di reazione indicate come preferite nei processi dell'arte nota. Operando in queste condizioni il catalizzatore si disattiva molto velocemente, nel giro di due - tre giorni. Con durate così basse è praticamente impossibile avere a disposizione un impianto industriale in continuo.

Inoltre, come detto, quando il letto catalitico viene utilizzato in assenza di supporto, il suo successivo riutilizzo nella reazione di ottenimento degli ipofluoriti porta a rese molto basse e si osserva una disattivazione molto veloce.

Sono noti nell'arte procedimenti per ottenere vinileteri fluorurati. USP 4.900.872 descrive la preparazione di precursori di perfluorovinileteri, mediante reazione in continuo tra

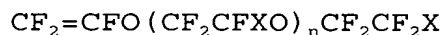
perfluoroalchil ipofluoriti diluiti in un solvente inerte e un'olefina avente formula $CA^1F=CA'^1F$, in cui A e A', uguali o diversi tra di loro, sono Cl e Br. Nel brevetto viene indicato che detti ipofluoriti possono venire alimentati direttamente dal reattore in cui avviene la loro sintesi in fase gas, per reazione di fluoro con acilfluoruro su catalizzatore. I prodotti ottenuti vengono convertiti a perfluorovinileteri per dealogenazione con zinco. In questo processo gli svantaggi sono quelli riportati sopra per quanto riguarda la preparazione degli ipofluoriti. In particolare lo svantaggio di questi processi riguarda il fatto di dover sintetizzare ed utilizzare immediatamente gli ipofluoriti, che, come noto, sono composti instabili, in particolare nel caso in cui il numero di atomi di carbonio della catena perfluoroalchilica dell'ipofluorito sia maggiore o uguale a 2. Inoltre, nella sintesi degli ipofluoriti è noto che si deve impiegare un catalizzatore, con gli svantaggi sopra indicati.

Altri processi per preparare vinileteri in generale sono riportati nell'arte nota. Il brevetto USP 3.132.123 descrive la preparazione di perfluoroalchilvinileteri, dei relativi omopolimeri e copolimeri con TFE. La formula generale dei vinileteri descritti è la seguente: $CF_2=CFR^0_f$, dove R^0_f è un radicale perfluoroalchilico preferibilmente da 1 a 5 atomi di carbonio. Un processo per la preparazione di questi vinileteri è descritto nel brevetto USP 3.291.843 in cui l'acilfluoruro



di partenza viene salificato e pirolizzato con carbonati anche in presenza di solventi. Il processo comporta più stadi, basse rese e si ottengono anche sottoprodotti idrogenati indesiderati.

Il brevetto USP 3.450.684 descrive la preparazione di vinileteri di formula:



dove X = F, Cl, CF₃, H ed n può variare da 1 a 20. Il processo comporta più stadi e basse rese.

Il brevetto USP 3.817.960 riguarda la preparazione e la polimerizzazione di perfluorovinileteri di formula:



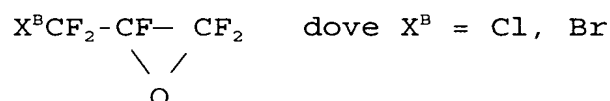
dove n può variare da 1 a 5. La sintesi dei composti è complessa e richiede tre passaggi. La preparazione del prodotto di partenza CF₃O(CF₂O)_nCF₂C(O)F si effettua mediante ossidazione a bassa temperatura del TFE in presenza di radiazioni U.V.; i vinileteri vengono preparati per condensazione dell'acilfluoruro con HFPO (esafluoropropenossido) e la successiva pirolisi alcalina.

Il brevetto USP 4.340.750 descrive la preparazione dei perfluorovinileteri di formula:



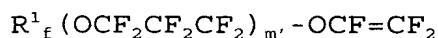
dove R⁰_f è un perfluoroalchile C₁-C₂₀ opzionalmente contenente ossigeno; X^A = H, Cl, Br, F, COOR⁰, CONR⁰R' dove R⁰ è un gruppo alchilico C₁-C₁₀ e R' rappresenta H o un gruppo alchilico

C₁-C₁₀. Nella preparazione di questi composti un acilfluoruro viene fatto reagire con iodio e tetrafluoroetilene, quindi mediante una reazione di deiodofluorurazione, che avviene con basse rese, si ottiene il viniletere. Il brevetto US 4.515.989 descrive la preparazione di nuovi intermedi per la sintesi di fluorovinileteri. Secondo questo brevetto la sintesi dei vinileteri viene migliorata utilizzando un intermedio che sia in grado di decarbossilare più facilmente. Per la preparazione dell'intermedio si effettua la condensazione di un acilfluoruro con fluoroepossidi di formula:



che sono composti sono di difficile preparazione, non essendo facilmente disponibili i relativi precursori.

Il brevetto USP 5.350.497 descrive la preparazione di perfluoroalchilvinileteri attraverso la fluorurazione con fluoro elementare di idrofluorocloroeteri e successiva decolorazione. La sintesi prevede diversi passaggi, di cui alcuni con basse rese. Il brevetto USP 5.401.818 descrive la preparazione dei perfluorovinileteri di formula:



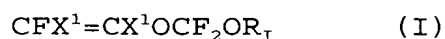
in cui R_f¹ è un radicale perfluoroalchile C₁-C₃, m' è un intero che varia da 1 a 4,

e dei rispettivi copolimeri con migliorate proprietà a bassa temperatura. La preparazione dei perfluorovinileteri comporta

diversi passaggi, alcuni con rese molto basse, e che comprendono anche una perfluorurazione con F_2 elementare.

Nell'abstract di WO 02/55471 si descrive la preparazione di vinileteri fluorurati mediante la fluorurazione esaustiva con fluoro elementare di precursori esteri parzialmente fluorurati, la loro decomposizione ad acilfluoruri e successiva pirolisi alcalina. Questo processo ha l'inconveniente di comprendere diversi passaggi: in particolare la perfluorurazione richiede un'elevata quantità di fluoro elementare per mole di estere parzialmente fluorurato, e deve essere effettuata a conversione totale di tutti gli atomi di idrogeno presenti nell'estere, in quanto prodotti parzialmente fluorurati sarebbero difficilmente separabili dal composto perfluorurato. Per ottenere questo si deve utilizzare un attivatore di fluorurazione come ad esempio il benzene, e temperature più elevate nella fase finale della fluorurazione. Inoltre HF che si forma durante la reazione deve essere allontanato mediante reazione con, ad esempio, sodio fluoruro.

Sono noti nell'arte procedimenti per ottenere vinil eteri fluorurati aventi un gruppo terminale $-OCF_2OCF=CF_2$. In EP 1.148.041 e in EP 1.148.072 viene descritta la sintesi di vinileteri fluorurati di formula generale



e dei polimeri da essi ottenibili, essendo in formula (I)

R_I un gruppo (per)fluoroalchilico o (per)fluoroossialchilico,

$X^1 = F, H$. Il procedimento di formazione dei vinileteri di formula (I) secondo questi brevetti prevede diversi passaggi. Nel primo viene effettuata la sintesi in continuo in fase gas dell'ipofluorito $CF_2(OF)_2$, per reazione di CO_2 e F_2 su catalizzatore CsF . Successivamente l'ipofluorito, solitamente in eccesso, viene addizionato ad una prima olefina $R_1R_2C=CR_3R_4$ a temperature da $-40^\circ C$ a $-150^\circ C$ per ottenere il prodotto monoipofluorito di formula $FCR_1R_2-CR_3R_4-OCF_2OF$. Il monoipofluorito viene trasferito in un secondo reattore per la reazione con una olefina di formula $R_5R_6C=CR_7R_8$, a temperature variabili tra $-20^\circ C$ e $-130^\circ C$, formando il prodotto finale avente formula: $FCR_1R_2-CR_3R_4-OCF_2OCR_5R_6-CR_7R_8-F$ in cui i significati di R sono quelli indicati nel brevetto citato. Uno svantaggio di questo processo riguarda il fatto che nella sintesi di $CF_2(OF)_2$ si deve impiegare un catalizzatore. L'utilizzo del catalizzatore complica il processo su scala industriale. Infatti i costi della rigenerazione del catalizzatore, della sua sostituzione e in generale della gestione della sezione dell'impianto in cui si trova il reattore catalitico sono onerosi. Inoltre, secondo questo processo, alla fine del primo step della reazione, nella miscela reagita, oltre al monoipofluorito, è presente anche il bis-ipofluorito non reagito. Lo svantaggio di operare in queste condizioni è di avere elevate concentrazioni di ipofluoriti, che sono composti pericolosi da maneggiare in quanto sono altamente reattivi e possono dare luogo ad esplosioni.



mie incontrollate ed esplosioni.

US 6.255.536 descrive la preparazione di perfluorovinileteri con un processo a più stadi, in cui vengono fluorurati esaustivamente esteri precursori idrogenati o parzialmente fluorurati, che devono essere appositamente sintetizzati. Gli intermedi perfluorurati ottenuti vengono convertiti ai corrispondenti acidi carbossilici salificati e successivamente pirrolizzati a perfluorovinileteri. Con questa metodologia vengono sintetizzati anche vinileteri contenenti il gruppo $-OCF_2O-$ direttamente legato all'insaturazione come ad esempio $CF_3OCF_2OCF=CF_2$ e $C_2F_5OCF_2OCF=CF_2$. Il procedimento di sintesi descritto in questo brevetto avviene in più passaggi, che comprendono anche la perfluorurazione, che può essere effettuata con HF per via elettrochimica o con fluoro elementare. Lo svantaggio di questo processo è che la fluorurazione per via elettrochimica generalmente ha rese basse e si formano numerosi sottoprodotti. D'altra parte la fluorurazione con fluoro elementare, come sopra indicato nei commenti all'arte nota, richiede un'elevata quantità di fluoro elementare per mole di estere e deve essere effettuata in condizioni tali che vi sia conversione totale di tutti gli atomi di idrogeno presenti nell'estere. Questo comporta una complicazione del processo industriale.

Era pertanto sentita l'esigenza di disporre di un processo di preparazione di fluoroalogenoeteri, e di conseguenza di

vinileteri, che superasse gli svantaggi dell'arte nota.

La Richiedente ha sorprendentemente e inaspettatamente trovato che utilizzando il processo qui di seguito descritto é possibile risolvere questo problema tecnico, e inoltre disporre di un processo industriale in continuo o in semicontinuo con selettività molto elevata.

Costituisce un oggetto della presente invenzione un processo per preparare (per)fluoroalogenoeteri aventi formula generale (II)



in cui:

A e A', uguali o diversi l'uno dall'altro, sono H, Cl o Br ma non possono essere entrambi H;

R' ha i seguenti significati:

- RO-, in cui R é un sostituyente (per)fluorurato, preferibilmente perfluorurato, scelto tra i seguenti gruppi: alchilico lineare o ramificato C₁-C₂₀, preferibilmente C₁-C₁₀; cicloalchilico C₃-C₇; aromatico, arilalchile o alchilarile C₆-C₁₀; eterociclico oppure alchileterociclico C₅-C₁₀;

quando R é fluorurato opzionalmente contiene uno o più atomi di H e/o uno più atomi di alogeno diversi da F;

quando R é alchile, cicloalchile, arilalchile, alchilarile, alchileterociclico opzionalmente contiene

in catena uno o più atomi di ossigeno;

- un sostituente perfluoropolietereo: $T-R_f-$

in cui

$T = -OCF_2OCFA-CA'F_2, -OCF_2X_I,$ in cui $X_I = F, CF_3, Cl;$

R_f é una catena perfluoroossialchilenica contenente una o più delle seguenti unità statisticamente distribuite lungo la catena:

- $(C_3F_6O),$ scelta tra $(CF_2CF(CF_3)O)$ oppure $(CF(CF_3)CF_2O);$
- (CFX_1O) in cui X_1 é F oppure $CF_3;$
- $(C_2F_4O);$
- $(CF_2(CF_2)_{x'}CF_2O)$ dove x' é un intero uguale a 1 o 2;

per reazione di composti carbonilici aventi formula (III)



in cui

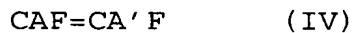
$R'' = RO-,$ in cui R é come sopra definito; oppure

$R'' = Q-R_f-$ in cui:

$Q = -OCOF, -OCF_2X_I$ in cui X_I é come sopra definito;

R_f é come sopra definito;

in fase liquida con fluoro elementare e con composti olefinici aventi formula:



in cui A e A' sono come sopra definiti,

a temperature da -120°C a -20°C , preferibilmente da -100°C a -40°C , opzionalmente in presenza di un solvente inerte nelle condizioni di reazione.

Il fluoro utilizzato nella reazione può opzionalmente venir diluito con un gas inerte come ad esempio azoto o elio.

Il procedimento secondo la presente invenzione viene realizzato in un unico reattore e la reazione può essere condotta con modalità semicontinua o continua.

Il procedimento in semicontinuo può essere ad esempio realizzato alimentando fluoro gassoso nel reattore contenente i composti carbonilici di formula (III) e composti olefinici di formula (IV). Il rapporto molare (III)/(IV) può variare in un ampio intervallo, ad esempio tra 0,05 e 10. L'alimentazione di fluoro viene proseguita fino a conversione totale dell'olefina. Questa condizione si può determinare facilmente quando non si nota più esotermia della reazione. Infatti effettuando la reazione dei composti (IV) e (III) ad esempio a -100°C , appena i composti di reazione reagiscono con il fluoro elementare, si ha esotermia e la temperatura aumenta di circa $5-15^{\circ}\text{C}$. Pertanto la reazione termina quando ad esempio il composto (IV) è stato completamente consumato. A questo punto la temperatura del reattore ritorna a quella iniziale.

Nel procedimento in continuo il fluoro gassoso e i composti (III), (IV) sono alimentati nel reattore, fino a raggiungere lo stato stazionario (steady state). In pratica, ali-



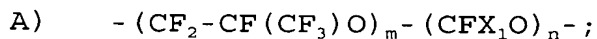
mentano i reagenti nel reattore con portate fissate e si preleva continuamente la miscela di reazione. Si raggiunge lo stato stazionario quando le concentrazioni dei tre reagenti e dei prodotti di reazione nel reattore é uguale alla concentrazione dei reagenti e prodotti di reazione all'uscita del reattore.

I rapporti molari tra i reagenti non sono particolarmente vincolanti per il processo della presente invenzione, ad esempio il rapporto molare (III)/(IV) può variare da 0,05 a 10 e $F_2/(IV)$ tra 0,05 e 10.

Come solventi nel procedimento della presente invenzione possono essere utilizzati composti che siano liquidi ed inerti nel range di temperature sopra indicato. Si possono impiegare ad esempio composti scelti tra (per)fluorocarburi, (per)fluoroeteri, (per)fluoropolietieri, perfluoroamine, o relative miscele. Il tecnico del ramo é in grado di scegliere nelle classi sopra indicate i composti da utilizzare come solventi in base alle loro proprietà fisiche.

Il peso molecolare medio numerico di R_f in formula (II) e (III) varia da 66 a 12.000, preferibilmente 66-1.000, più preferibilmente da 300 a 800.

Le catene perfluoroossilachileniche sono scelte ad esempio tra le seguenti:



in cui:

X_1 é come sopra definito;

m e n sono numeri interi, uguali o maggiori di zero, e tali che il peso molecolare di R_f é compreso nell'intervallo di peso molecolare sopra indicato;

B) $-(CF_2CF_2O)_t-(CF_2O)_p-$;

in cui t e p sono numeri interi, uguali o maggiori di zero, e tali che il rapporto p/t sia compreso tra 0,2 e 4, essendo t diverso da zero e il peso molecolare di R_f é compreso nell'intervallo di peso molecolare sopra indicato;

C) $-(CF_2CF_2O)_t-(CFX_1O)_n-(CF(CF_3)CF_2O)_m-$;

in cui:

X_1 é come sopra definito;

t, n, m sono numeri interi, uguali o maggiori di zero, e tali che il peso molecolare di R_f é compreso nell'intervallo di peso molecolare sopra indicato.

Preferibilmente quando R_f é la struttura A) il rapporto m/n é ≥ 2 e n é diverso da zero;

preferibilmente quando R_f é la struttura B), il rapporto p/t é da 0,2 a 4, e t é diverso da zero;

preferibilmente quando R_f é la struttura C), m + t é compreso tra 1 e 50; il rapporto n/(m + t) é compreso tra 0,01 e 0,05, essendo m + t diverso da zero.

Preferibilmente la catena perfluoroossilachilenica ha struttura B) $-(CF_2CF_2O)_t-(CF_2O)_p-$.

I precursori composti carbonilici di formula (III) possono essere preparati secondo diversi metodi. Secondo US 3.721.696 si ottengono prodotti di formula (III) del tipo $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m\text{COF}$ con $1 \leq m \leq 100$. Il composto $\text{CF}_3\text{OCOFCF}_3$ può essere preparato per reazione di CF_3OF e CO in presenza di luce ultravioletta (P.J. Aymonino, Chem. Comm. 1965, 241) o per dimerizzazione di COF_2 (US 3.226.418). Composti di formula (III) con $\text{R}' = \text{Q-R}_f$ possono essere sintetizzati secondo US 4.906.770, per reazione fotochimica con ossigeno di un perfluoropolietere perossidico grezzo, a sua volta ottenuto per foto-ossipolimerizzazione di TFE e/o C_3F_6 (Sianesi et Al., Chim. Ind. (Milan), 55, 1973, 208). Operando nelle condizioni sperimentali secondo US 4.906.770 si possono ottenere composti (III) di diverso peso molecolare. In particolare mediante distillazione frazionata si possono separare i singoli composti (III) a peso molecolare minore di 400, come ad esempio $\text{CF}_3\text{OCOFCF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCOFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OCOFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCOFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCOFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{COFCF}_3$.

Preferibilmente i composti di formula (III) sono $\text{CF}_3\text{OCOFCF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCOFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OCOFCF}_3$.

La conversione dei fluoroalogenoeteri di formula $\text{R}'\text{CF}_2\text{OCFA-CA}'\text{F}_2$ (II) a vinileteri di formula $\text{R}'\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ può essere effettuata con i metodi di dealogenazione e deidroaligenazione noti nell'arte.

I seguenti esempi illustrano a titolo non limitativo la presente invenzione.

Sintesi di fluoroalogeno eteri utilizzando una miscela di fluoroformiati perfluoropolieterei di formula $Q-R_f-COF$ in cui $Q = -OCF_3, -OCOF$

In un reattore in vetro da 50 cc vengono caricati 50 g di CFC 1112 e 20 g di una miscela contenente fluoroformiati di formula $Q-R_fCOF$ in cui $R_f = -(CF_2CF_2O)_t-(CF_2O)_p-$ in cui $p/t = 0,2$; $Q = OCF_3$, $OCOF$ e p e t sono tali che il peso molecolare medio dei fluoroformiati é 476. La miscela ha la seguente composizione percentuale in moli: 50% fluoroformiati con $Q = -OCF_3$; 25% fluoroformiati con $Q = -OCOF$, 25% PFPE neutro avente formula $CF_3O-(CF_2CF_2O)_t-(CF_2O)_p-CF_3$.

La soluzione contenente fluoroformiati è stata ottenuta per distillazione frazionata di una miscela ottenuta per fotolisi con ossigeno, alla temperatura di -20°C (US 4.906.770), di un perfluoropolietere perossidico grezzo a sua volta ottenuto per fotoossipolimerizzazione del TFE in fase gas (Sianesi et Al., Chim Ind. (Milan) 55, 1973, 208). La soluzione viene mantenuta in agitazione alla temperatura di -100°C e in essa si alimentano 1,5 Nl/h di fluoro diluito con azoto (rapporto molare fluoro/azoto 1/5) per 278 minuti. Il bilancio materiale al termine della reazione è 95,0%.

Il grezzo di reazione si presenta come un olio trasparente. L'analisi ^{19}F -NMR mostra che la conversione dei terminali $-\text{OC}(\text{O})\text{F}$ è del 44% in moli. La selettività di trasformazione



dei terminali fluoroformiati a dare terminali $-\text{OCF}_2\text{OCFClCF}_2\text{Cl}$ é del 98%.

Il grezzo di fluorurazione (81 g) viene idrolizzato in acqua a 0°C , trasformando così tutti i terminali $-\text{CF}_2\text{OC}(\text{O})\text{F}$ in acidi carbossilici $-\text{COOH}$. L'idrolisi è praticamente immediata. Il grezzo così idrolizzato è fatto rinvenire a 25°C . Si separa la fase organica, che viene anidrificata su MgSO_4 e successivamente filtrata su membrana di PTFE da $0,2 \mu$. Il prodotto viene quindi distillato per eliminare i sottoprodotti derivanti dal CFC 1112 (CFC 114, CFC 113). Si ottiene un residuo del peso di 11 g costituito da una miscela contenente:

- 6 g di fluoroalogenoetere di formula $\text{T-R}_f\text{-CF}_2\text{O-CFCl-CF}_2\text{Cl}$, in cui $\text{T} = -\text{OCF}_3$; $-\text{OCF}_2\text{OCFClCF}_2\text{Cl}$; R_f come sopra definito e avente peso molecolare medio numerico (PM_n) = 650.
- 5 g di PFPE neutro avente formula:
 $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_t-(\text{CF}_2\text{O})_p-\text{CF}_3$.

ESEMPIO 2

Dealogenazione del fluoroalogenoetere sintetizzato nell'esempio 1

In un pallone a 2 colli, munito di refrigerante a bolle, gocciolatore ed ancoretta magnetica si trasferiscono 18,2 g di Zn in polvere e 25 ml di dimetilacetammide (DMAM). La miscela eterogenea è lasciata in agitazione a 85°C per 30 min. La miscela finale ottenuta nell'esempio 1 (11 g) viene diluita con 15 ml di DMAM. La soluzione così ottenuta viene aggiunta nel

tempo di 30 minuti alla sospensione di zinco. Si lascia sotto agitazione per un tempo totale di 1,5 ore dopo la fine dell'aggiunta.

L'analisi ^{19}F NMR mostra che il fluoroalogenoetere é stato convertito completamente al corrispondente viniletere.

A fine reazione si raffredda a 25°C , si lava con CFC 113 e si filtra. La fase fluorurata (inferiore) si separa nettamente da quella di DMAM. Mediante analisi ^{19}F -NMR si accerta che nella fase DMAM non sono contenuti prodotti fluorurati.

La fase fluorurata viene lavata con una soluzione acquosa acida per eliminare le tracce di DMAM. La fase fluorurata viene poi anidrificata su MgSO_4 ed evaporata a 50°C e 400 mm di Hg residui.

Si ottengono 9,7 g di un olio contenente:

- 4,7 g di viniletere di formula $\text{T-R}_f\text{-CF}_2\text{O-CF=CF}_2$, in cui
 $\text{T} = \text{-OCF}_3$; $\text{-OCF}_2\text{OCF=CF}_2$; R_f come sopra definito e avente peso molecolare medio numerico = 579.
- 5 g di PFPE neutro avente formula:
 $\text{CF}_3\text{O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_t\text{-(CF}_2\text{O)}_p\text{-CF}_3$.

La conversione é quantitativa. La resa é 88%.

ESEMPIO 3

Sintesi del fluoroalogeno etere $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCFClCF}_2\text{Cl}$ dal fluoroformiato $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCOF}$ e CFC 1112

Nello stesso reattore dell'esempio 1 vengono caricati 20 g di CFC 1112 e 27 g di $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCOF}$ ottenuto per distillazione

frazionata di una miscela di PFPE fluoroformiati sintetizzata secondo US 4.906.770 per reazione fotochimica con ossigeno di un grezzo perossidico a sua volta ottenuto per fotopolimerizzazione di TFE con ossigeno a temperatura di 0°C. La soluzione viene mantenuta a -100°C e in essa si alimentano 1,5 l/h di fluoro diluito con azoto (rapporto molare fluoro/azoto 1/5) per 8 ore.

Il bilancio materiale al termine della reazione è del 94%.

L'analisi ^{19}F NMR sul grezzo di reazione mostra che la conversione del $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCOF}$ è del 51%. La selettività nel prodotto $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCFClCF}_2\text{Cl}$ è del 99%. Il grezzo di fluorurazione (51 g) viene trattato come nell'esempio 1 e distillato. Si separa una frazione a 80°C composta da 26 g di $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCFClCF}_2\text{Cl}$ puro al 99%.

ESEMPIO 4

Dealogenazione di $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCFClCF}_2\text{Cl}$

In un pallone a 3 colli del volume di 250 ml, munito di agitatore meccanico, termometro, imbuto gocciolatore, colonna di distillazione munita di refrigerante ad acqua e trappola di raccolta mantenuta a -78°C e collegata al vuoto di una pompa meccanica, si caricano 150 ml di dimetilformammide (DMF), 15 g di zinco in polvere, 0,5 g di K_2CO_3 e 100 mg di iodio. Si porta la temperatura interna a 80°C e si aggiungono goccia a goccia 50 g di $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCFClCF}_2\text{Cl}$. Terminata l'aggiunta si la-

scia reagire per circa 30 minuti. Al termine si porta gradualmente la pressione interna da 760 mm Hg iniziali a 300 mm Hg.

Dopo circa 20 minuti si scollega la trappola di raccolta, che contiene 34,2 g di $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$. Punto di ebollizione: $41,9^\circ\text{C}$.



RIVENDICAZIONI

1. Processo per preparare (per)fluoroalogenoeteri aventi formula generale (II):



in cui:

A e A', uguali o diversi l'uno dall'altro, sono H, Cl o Br ma non possono essere entrambi H;

R' ha i seguenti significati:

- RO-, in cui R é un sostituyente (per)fluorurato, preferibilmente perfluorurato, scelto tra i seguenti gruppi: alchilico lineare o ramificato C₁-C₂₀, preferibilmente C₁-C₁₀; cicloalchilico C₃-C₇; aromatico, arilalchile o alchilarile C₆-C₁₀; eterociclico oppure alchileterociclico C₅-C₁₀;

quando R é fluorurato opzionalmente contiene uno o più atomi di H e/o uno più atomi di alogeno diversi da F;

quando R é alchile, cicloalchile, arilalchile, alchilarile, alchileterociclico opzionalmente contiene in catena uno o più atomi di ossigeno;

- un sostituyente perfluoropolietereo: T-R_f-
in cui

T = -OCF₂OCFA-CA'F₂, -OCF₂X_I, in cui X_I = F, CF₃,

Cl;

R_f é una catena perfluoroossialchilenica contenente una o più delle seguenti unità statisticamente distribuite lungo la catena:

- (C_3F_6O) , scelta tra $(CF_2CF(CF_3)O)$ oppure $(CF(CF_3)CF_2O)$;
- (CFX_1O) in cui X_1 é F oppure CF_3 ;
- (C_2F_4O) ;
- $(CF_2(CF_2)_{x'}CF_2O)$ dove x' é un intero uguale a 1 o 2;

per reazione di composti carbonilici aventi formula (III)



in cui

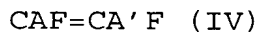
$R'' = RO-$, in cui R é come sopra definito; oppure

$R'' = Q-R_f-$ in cui:

$Q = -OCOF$, $-OCF_2X_1$ in cui X_1 é come sopra definito;

R_f é come sopra definito;

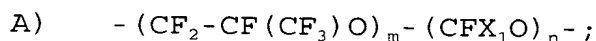
in fase liquida con fluoro elementare e con composti olefinici aventi formula:



in cui A e A' sono come sopra definiti,

a temperature da $-120^\circ C$ a $-20^\circ C$, preferibilmente da $-100^\circ C$ a $-40^\circ C$, opzionalmente in presenza di un solvente inerte nelle condizioni di reazione.

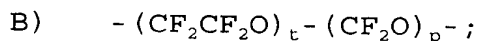
2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui il fluoro utilizzato nella reazione é diluito con un gas inerte.
3. Processo secondo le rivendicazioni 1-2 condotto con modalità semicontinua o continua.
4. Processo secondo la rivendicazione 3, in cui nel procedimento in semicontinuo il rapporto molare tra il composto carbonilico (III) e l'olefina (IV) varia da 0,05 a 10.
5. Processo secondo la rivendicazione 3, in cui nel procedimento in continuo il rapporto molare tra il composto carbonilico (III) e l'olefina (IV) varia da 0,05 a 10, e il rapporto molare F_2 /olefina (IV) varia da 0,05 a 10.
6. Processo secondo le rivendicazioni 1-5, in cui il peso molecolare medio numerico di R_f in formula (II) e (III) varia da 66 a 12.000, preferibilmente 66-1.000, più preferibilmente da 300 a 800.
7. Processo secondo la rivendicazione 6, in cui le catene perfluoroossilachileniche sono scelte tra le seguenti:



in cui:

X_1 é come sopra definito;

m e n sono numeri interi, uguali o maggiori di zero, e tali che il peso molecolare di R_f é compreso nell'intervallo di peso molecolare sopra indicato;



in cui t e p sono numeri interi, uguali o maggiori

di zero, e tali che il rapporto p/t sia compreso tra 0,2 e 4, essendo t diverso da zero e il peso molecolare di R_f é compreso nell'intervallo di peso molecolare sopra indicato;

C) $-(CF_2CF_2O)_t-(CFX_1O)_n-(CF(CF_3)CF_2O)_m-$;

in cui:

X_1 é come sopra definito;

t, n, m sono numeri interi, uguali o maggiori di zero, e tali che il peso molecolare di R_f é compreso nell'intervallo di peso molecolare sopra indicato.

8. Processo secondo la rivendicazione 7, in cui quando R_f é la struttura A) il rapporto m/n é ≥ 2 e n é diverso da zero;

quando R_f é la struttura B), il rapporto p/t é da 0,2 a 4, e t é diverso da zero;

quando R_f é la struttura C), $m + t$ é compreso tra 1 e 50; il rapporto $n/(m + t)$ é compreso tra 0,01 e 0,05, essendo $m + t$ diverso da zero.

9. Processo secondo le rivendicazioni 7-8, in cui la catena perfluoroossilachilenica ha struttura B) $-(CF_2CF_2O)_t-(CF_2O)_p-$.

10. Processo secondo le rivendicazioni 1-9, in cui i composti carbonilici di formula (III) sono CF_3OCOF , C_2F_5OCOF , $CF_3O-(CF_2)_2OCOF$.

11. Processo secondo le rivendicazioni 1-10, in cui i composti carbonilici di formula (III) sono CF_3OCOF , C_2F_5OCOF , $CF_3O-(CF_2)_2OCOF$.



ti sono liquidi ed inerti nel range di temperature della
preazione del processo e sono scelti tra (per)fluorocar-
buri, (per)fluoroeteri, (per)fluoropolietteri, perfluoroa-
mine, o relative miscele.

Milano,

30 GEN. 2003

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

